

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-130739

(43)公開日 平成11年(1999) 5月18日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	F I
C 0 7 C 217/58		C 0 7 C 217/58
213/02		213/02
// B 0 1 J 25/02		B 0 1 J 25/02 X
C 0 7 B 61/00	3 0 0	C 0 7 B 61/00 3 0 0

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 3 頁)

(21)出願番号	特願平9-294337	(71)出願人	592120519 住化ファインケム株式会社 大阪市西淀川区歌島三丁目1番21号
(22)出願日	平成9年(1997)10月27日	(72)発明者	吉川 定延 大阪市西淀川区歌島3丁目1番21号 住化 ファインケム株式会社総合研究所内
		(72)発明者	西澤 進 大阪市西淀川区歌島3丁目1番21号 住化 ファインケム株式会社総合研究所内
		(74)代理人	弁理士 細田 芳徳

(54)【発明の名称】 イソパニルアミンの製造法

(57)【要約】

【課題】水銀を一切使用せずに、効率よく、高純度を有するイソパニルアミンを製造しうる方法を提供すること。

【解決手段】水酸化アルカリの存在下で、イソパニリンとアンモニアとを反応させることを特徴とするイソパニルアミンの製造法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 水酸化アルカリの存在下で、イソバニリンとアンモニアとを反応させることを特徴とするイソバニルアミンの製造法。

【請求項2】 イソバニリンとアンモニアとを還元触媒の存在下で反応させる請求項1記載のイソバニルアミンの製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、イソバニルアミンの製造法に関する。さらに詳しくは、医薬、農薬の原料として有用なイソバニルアミンの製造法に関する。

【0002】

【従来の技術】イソバニルアミンは、医薬、農薬の原料として有用な化合物であるが、従来、イソバニリンとヒドロキシアミンとを反応させてオキシム体とした後、ナトリウムアマルガムで還元させることによって製造されている（Zhonghua YaoxueZazhi 1992, 44(1), p.51-60）。

【0003】しかしながら、かかる方法には、還元させる際に、水銀を含んでいるナトリウムアマルガムを必要とするため、環境面から水銀を使用しないでイソバニルアミンを製造する方法の開発が待ち望まれている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、前記従来技術に鑑みてなされたものであり、水銀を一切使用せず、効率よく、高純度を有するイソバニルアミンを製造する方法を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明は、

(1) 水酸化アルカリの存在下で、イソバニリンとアンモニアとを反応させることを特徴とするイソバニルアミンの製造法、および(2) イソバニリンとアンモニアとを還元触媒の存在下で反応させる前記(1)記載のイソバニルアミンの製造法に関する。

【0006】

【発明の実施の形態】本発明の製造法によれば、水酸化アルカリの存在下で、イソバニリンとアンモニアとを反応させることにより、イソバニルアミンを製造することができる。

【0007】イソバニリンとアンモニアとの反応は、通常、溶媒中で行なうことができる。前記溶媒としては、例えば、水、メタノールなどがあげられるが、これらの中では、火災などに対する安全性の点から、水が好ましい。

【0008】前記溶媒として、例えば、水を用いる場合、アンモニア水またはアンモニアをあらかじめ水に溶解させて得られたアンモニア水溶液を用い、イソバニリンとアンモニアとの反応を行なうことができる。この場合、前記アンモニア水溶液におけるアンモニアの濃度

は、特に限定がないが、通常、5～20%程度であればよい。

【0009】また、前記アンモニアの使用量は、イソバニリン1モルあたり、反応を促進させ、副生物の生成を抑制する観点から、3モル以上、なかんづく4.5モル以上であることが好ましく、またあまりにも多量に使用した場合、このように多量に使用することによる利点がなく、かえって不経済となるので、6モル以下、なかんづく5.5モル以下であることが好ましい。

【0010】本発明においては、イソバニリンとアンモニアとを反応させる際に、水酸化アルカリを存在させる点に、1つの大きな特徴があり、このように水酸化アルカリを存在させた場合には、イソバニルアミンを速やかに、しかも高収率で得ることができる。

【0011】前記水酸化アルカリとしては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどがあげられる。これらの中では、水酸化ナトリウムは、経済性の点より、本発明において好適に使用しうるものである。

【0012】前記水酸化アルカリの使用量は、イソバニリン1モルあたり、該イソバニリンおよび反応生成物を十分に溶解させるために、0.5モル以上とすることが好ましく、また過剰に使用すると副生物が生成するため、1.2モル以下とすることが好ましい。

【0013】前記水酸化アルカリを、あらかじめアンモニア溶液に添加し、溶解させたのち、これにイソバニリンを添加することにより、アンモニアとイソバニリンとを反応させることができる。

【0014】なお、反応の際には、還元触媒を用いることが好ましい。かかる還元触媒としては、例えば、ラネーニッケル、ラネーコバルト、パラジウム炭素、白金炭素などがあげられる。これらの還元触媒のなかでは、ラネーニッケルは、安価であるので、本発明において好適に使用しうるものである。該還元触媒の使用量は、湿重量で、イソバニリン100重量部に対して、反応速度を十分に高める観点から、10重量部以上であることが好ましく、また触媒の濾過性の点から、40重量部以下であることが好ましい。なお、該還元触媒は、イソバニリンをアンモニア溶液に添加する前に、あらかじめ、アンモニア溶液に添加すればよい。

【0015】アンモニアとイソバニリンとを反応させる際の反応温度は、反応速度を高める観点から、30℃以上であることが好ましく、また45℃を越えると副生物が増加するため、45℃以下であることが好ましい。特に好ましい反応温度は、35～40℃である。

【0016】なお、アンモニアとイソバニリンとの反応は、還元反応であるため、水素で接触還元させることができる。この場合、反応雰囲気は、水素ガスで置換し、水素ガス圧を常圧から10kg/cm<sup>2</sup>（ゲージ圧、以下同様）、なかんづく3～5kg/cm<sup>2</sup>程度とすればよい。アンモニアとイソバニリンとの反応は、例えば、

水素の吸収が終了したことで確認することができる。

【0017】反応終了後、触媒などを分離するため、反応液を濾過することが好ましい。なお、ラネーニッケルを使用した場合には、濾液にニッケルが溶出するため、ジメチルジチオカルバミン酸ナトリウムを反応液に添加することが好ましい。このように、ジメチルジチオカルバミン酸ナトリウムを反応液に添加した場合には、白色のイソバニルアミンを得ることができる。

【0018】ジメチルジチオカルバミン酸ナトリウムの使用量は、溶出したニッケルイオンの量にもよるが、反応液にニッケルイオンが1000ppm程度存在する場合には、通常、イソバニリン100重量部に対して、0.1~2重量部程度であることが好ましい。その際、水素化ホウ素ナトリウムを添加すれば、得られるイソバニルアミンの結晶の着色を防止することができる。水素化ホウ素ナトリウムの添加量は、イソバニリン100重量部に対して1~2重量部程度であればよい。

【0019】次に、ジメチルジチオカルバミン酸ナトリウムの添加によって生成した沈澱物を濾過する。なお、濾過する際には、セライトなどの濾過助剤を添加してもよい。

【0020】濾液に塩酸を添加し、pHを9~10.5程度、好ましくは9.8±0.3に調整することにより、イソバニルアミンを白色結晶として晶析させることができる。

【0021】かくして、イソバニルアミンを短時間で、しかも高収率で得ることができ、得られたイソバニルアミンは、医薬、農薬などの原料として好適に使用することができる。

#### 【0022】

【実施例】次に、本発明を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明はかかる実施例のみに限定されるものではない。

#### 【0023】実施例1

水500gに、水酸化ナトリウム40.5g（1モル）、25%アンモニア水溶液340gおよびイソバニリン152g（1モル）を添加し、溶解させた。

【0024】次に、この溶液に、ラネーニッケル46gを添加し、5kg/cm<sup>2</sup>の水素ガス圧で還元したところ、3時間で水素吸収が終了した。

【0025】次に、得られた反応液に、水440gを添加し、濾過、洗浄したのち、水素化ホウ素ナトリウム2g、40%ジメチルジチオカルバミン酸ナトリウム水溶液3mlおよびセライト30gを添加し、濾過した。濾液に濃塩酸を滴下し、pHを9.8に調整し、析出した結晶を濾過、洗浄、乾燥することにより、白色のイソバニルアミン134.7gを得た（純度99.8%、収率

88%）。得られたイソバニルアミンの融点は159~163℃であった。IR（KBr cm<sup>-1</sup>）：3256、1592、1494、1420、1286、1220

#### 【0026】実施例2

水164gに、水酸化ナトリウム13.2g（0.33モル）、イソバニリン50g（0.33モル）および25%アンモニア水溶液100gを添加し、溶解させた。

【0027】次に、この溶液に、ラネーニッケル15.4gを添加し、3kg/cm<sup>2</sup>の水素ガス圧で還元したところ、5時間で水素吸収が終了した。

【0028】次に、得られた反応液に、水156mlを添加し、濾過、洗浄したのち、水素化ホウ素ナトリウム0.8g、40%ジメチルジチオカルバミン酸ナトリウム水溶液1mlおよびセライト10gを添加し、濾過した。濾液に濃塩酸を滴下し、pHを9.87に調整し、析出した結晶を濾過、洗浄、乾燥することにより、白色のイソバニルアミン44.3gを得た（純度99.9%、収率87.6%）。得られたイソバニルアミンの融点は、159~163℃であった。

#### 【0029】比較例1

水500mlに、イソバニリン152g（1モル）および25%アンモニア水溶液340gを添加し、攪拌した。次に、この溶液に、ラネーニッケル46gを添加し、5kg/cm<sup>2</sup>の水素ガス圧で還元した。9時間経過後、水素吸収が遅くなったので、反応を終了した。

【0030】次に、イソバニルアミンが析出した反応液に、水酸化ナトリウム40.5g（1モル）を水440gに溶解させた溶液を添加して溶解させ、触媒を濾過し、洗浄した。

【0031】得られた濾液に、濃塩酸を滴下し、pHを9.8に調整し、析出した結晶を濾過、洗浄、乾燥すると、暗緑灰色のイソバニルアミン114.9gが得られた（純度97.7%、収率75%）。得られたイソバニルアミンの融点は、158~159℃であった。

【0032】以上の結果から、実施例1~2の方法によれば、水銀を一切使用せずに、効率よく、高純度を有するイソバニルアミンを得ることができることがわかる。

【0033】また、実施例1~2の方法によれば、比較例1と対比して、アンモニア水溶液に水酸化ナトリウムが添加されていることにより、高純度で、収率よく、イソバニルアミンを得ることができることがわかる。

#### 【0034】

【発明の効果】本発明の製造法によれば、水銀を一切使用せずに、効率よく、しかも高純度を有するイソバニルアミンを製造することができるという、優れた効果が奏される。